

**This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

**Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.**

**Defects in the images may include (but are not limited to):**

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

DERWENT-ACC-NO: 2000-265082

DERWENT-WEEK: 200023

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Substrate washing apparatus for  
cleaning e.g. semiconductor wafer, liquid crystal  
display substrate, using small amount of cleaning liquid

PATENT-ASSIGNEE: ULTRACLEAN TECHNOLOGY KAIHATSU  
KENKYUSHO[ULTRN]

PRIORITY-DATA: 1998JP-0247559 (September 1, 1998)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PAGES	PUB-DATE	MAIN-IPC
JP 2000070885 A		March 7, 2000	N/A
010	B08B	003/10	

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
JP2000070885A	N/A	
1998JP-0247559	September 1, 1998	

INT-CL (IPC): B08B003/02, B08B003/10 , B08B003/12 ,  
H01L021/304

ABSTRACTED-PUB-NO: JP2000070885A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - The substrate washing apparatus irradiates ultraviolet rays to either the front or back surface of a substrate (102) after supplying cleaning liquid to the substrate surface. High-frequency sound wave is irradiated to the other surface of the substrate so that the front and back surfaces of the substrate is cleaned.

DETAILED DESCRIPTION - An INDEPENDENT CLAIM is also included for the substrate cleaning method.

USE - For cleaning e.g. semiconductor wafer, LCD substrate, using small amount of cleaning liquid.

ADVANTAGE - Improves cleaning effect with reduced damage on cleaned substrate.  
Uses small amount of cleaning liquid when cleaning substrate.

DESCRIPTION OF DRAWING(S) - The figure is a model diagram showing the entire component of the substrate washing apparatus.

Substrate 102

CHOSEN-DRAWING: Dwg.1/4

TITLE-TERMS: SUBSTRATE WASHING APPARATUS CLEAN  
SEMICONDUCTOR WAFER LIQUID  
CRYSTAL DISPLAY SUBSTRATE AMOUNT CLEAN LIQUID

DERWENT-CLASS: P43 U11

EPI-CODES: U11-C06A1A;

SECONDARY-ACC-NO:

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N2000-198445

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 許出願公開番号

特開2000-70885

(P2000-70885A)

(43)公開日 平成12年3月7日(2000.3.7)

(51)IntCl <sup>7</sup>	識別記号	FI	テマコード(参考)
B08B 3/10		B08B 3/10	Z 3B201
3/02		3/02	B
3/12		3/12	C
H01L 21/304	643	H01L 21/304	643A

審査請求 未請求 請求項の数16 OL (全 10 頁)

(21)出願番号 特願平10-247559

(22)出願日 平成10年9月1日(1998.9.1)

(71)出願人 596089517

株式会社ウルトラクリーンテクノロジー開発研究所

東京都文京区本郷4-1-4

(72)発明者 三木 正博

東京都文京区本郷4丁目1番4号 株式会社ウルトラクリーンテクノロジー開発研究所内

(74)代理人 100090273

弁理士 國分 孝悦

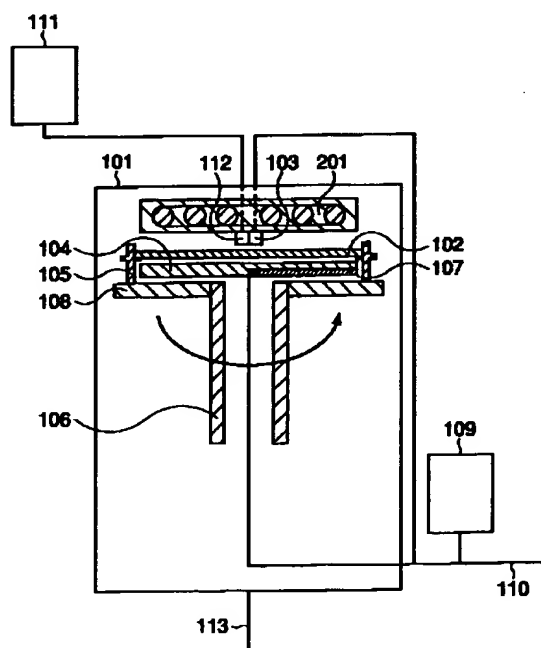
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 基板洗浄装置及び基板洗浄方法

(57)【要約】

【課題】 基板にダメージを与えることなくウェハ枚葉スピン洗浄装置における洗浄効果を向上させる。

【解決手段】 ウェハ枚葉スピン洗浄装置において、基板102の表裏面へ洗浄液を供給し、基板102の表面へ紫外線を照射するとともに裏面へ高周波音波を照射して、前記基板の表裏面を洗浄する。紫外線の照射により、洗浄液中に酸化性ラジカル、各種酸化種、イオン等の活性種を発生させることができるため、洗浄効果を向上させることが可能となる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板表面へ洗浄液を供給して、当該基板を洗浄する基板洗浄装置であって、前記基板の表裏面のうちの一方の面へ紫外線を照射するとともに他方の面へ高周波音波を照射して、前記基板の表裏面を洗浄することを特徴とする基板洗浄装置。

【請求項2】 前記基板を1枚毎に装着し、当該基板を回転させて洗浄することを特徴とする請求項1に記載の基板洗浄装置。

【請求項3】 前記紫外線の波長が365nm以下であることを特徴とする請求項1又は2に記載の基板洗浄装置。

【請求項4】 前記紫外線の光源が、水銀ランプ、重水素ランプ、エキシマランプのいずれかであることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の基板洗浄装置。

【請求項5】 基板を保持し回転させる回転部材と、前記基板の一方の面に洗浄液を供給する第1の洗浄液供給部と、前記基板の他方の面に洗浄液を供給する第2の洗浄液供給部と、前記一方の面に高周波音波を照射する音波発生部と、前記他方の面に紫外線を照射する光源とを備えたことを特徴とする基板洗浄装置。

【請求項6】 前記光源が、水銀ランプ、重水素ランプ、エキシマランプのいずれかであることを特徴とする請求項5に記載の基板洗浄装置。

【請求項7】 前記光源と前記基板との間隙が窒素又は不活性ガス雰囲気とされていることを特徴とする請求項4～6のいずれか1項に記載の基板洗浄装置。

【請求項8】 前記光源と前記基板との間隙が、フィルタを透過させて清浄化された空気の不活性雰囲気とされていることを特徴とする請求項4～6のいずれか1項に記載の基板洗浄装置。

【請求項9】 前記洗浄液は、酸素、オゾン及び過酸化水素のうちから選ばれた少なくとも1種を含むことを特徴とする請求項1～8のいずれか1項に記載の基板洗浄装置。

【請求項10】 前記洗浄液はフッ酸を含むことを特徴とする請求項1～9のいずれか1項に記載の基板洗浄装置。

【請求項11】 前記洗浄液は界面活性剤を含むことを特徴とする請求項1～10のいずれか1項に記載の基板洗浄装置。

【請求項12】 前記光源と前記基板との間に紫外線透過板が設けられていることを特徴とする請求項4～11のいずれか1項に記載の基板洗浄装置。

【請求項13】 基板の表裏面に酸素、オゾン及び過酸化水素のうちから選ばれた少なくとも1種を含む洗浄液を供給し、前記基板の表裏面のうちの一方の面へ紫外線

を照射するとともに前記基板の他方の面に高周波音波を照射して、少なくとも前記一方の面に供給された前記洗浄液中に酸化性ラジカル、酸化種及び/又は酸素を含有するイオンを発生させて前記基板を洗浄することを特徴とする基板洗浄方法。

【請求項14】 基板の表裏面に少なくとも水素を含む洗浄液又は水素含有フッ酸溶液を供給し、前記基板の表裏面のうちの一方の面へ紫外線を照射するとともに前記基板の他方の面に高周波音波を照射して、少なくとも前記一方の面に供給された前記洗浄液中に還元性ラジカルを発生させて前記基板表面に水素終端構造を形成することを特徴とする基板洗浄方法。

【請求項15】 前記基板を1枚毎に回転させながら洗浄することを特徴とする請求項13又は14に記載の基板洗浄方法。

【請求項16】 前記高周波音波を、前記他方の面に供給された前記洗浄液を介して前記基板に伝播させ、更に、前記基板から前記一方の面に供給された前記洗浄液へ伝播させることを特徴とする請求項13～15のいずれか1項に記載の基板洗浄方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、基板の洗浄装置及び洗浄方法に関し、特に、半導体ウェハやLCD用基板等の洗浄を少量の洗浄液で行い、かつ高速洗浄を可能とした基板洗浄装置及び基板洗浄方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】光エネルギーを活用した洗浄技術として、洗浄液を用いずに、紫外光をシリコンウェハ表面に照射し、気相活性種の発生によりウェハ表面を洗浄するドライ洗浄技術が知られている。

【0003】このような、ドライ洗浄技術は、例えば、特開昭62-126638号公報、特開昭62-190730号公報、特開昭62-254425号公報、特開平3-283429号公報、特開平4-36222号公報等に記載されている。

【0004】一方、基板の大径化に伴い、複数枚の基板を洗浄液を貯留した洗浄槽内に浸して洗浄するバッチ式洗浄装置から、一枚の基板を回転可能なホルダに搭載して基板を回転させると共に洗浄液を上から垂らす枚葉式スピン洗浄装置への転換が図られている。

【0005】これまで、発明者らは、このような枚葉式スピン洗浄装置の技術開発を行ってきた。そして、高応答性の各種薬液の切替えが速く、一連の洗浄を高速に行える高スループットの洗浄装置を提供することを目的として、以下の洗浄装置を開発した。

【0006】開発した枚葉式スピン洗浄装置は、超純水流路に洗浄液の原液又は原ガスを注入して所望の濃度の洗浄液とする洗浄原液注入手段と、超純水流路に連結され、所望の濃度に調整された洗浄液又は超純水を基板の

表裏両面に同時に供給する洗浄液供給手段と、洗浄液を介して基板に超音波又は0.5MHz以上の高周波を重畳する手段と、基板を回転させる手段又は基板及び洗浄液供給手段のいずれか1つを一方向に移動させる手段とを有し、超純水流路への原液又は原ガスの注入を制御して、基板の洗浄液による洗浄と超純水による洗浄とを連続して行うことを可能としたものである(特願平8-174005号、特願平8-211557号)。

【0007】また、基板の表面側は、洗浄液を供給手段のみで、高周波を重畳する手段は裏面からとすることで構造を単純化した枚葉式スピン洗浄装置も開発した(特願平9-252750号)。

【0008】このようなスピン洗浄装置においては、洗浄液に800kHz〜5MHz程度の周波数の振動を与えながら、基板に洗浄液を供給する超音波発生装置を用いるのが一般的である。

【0009】パーティクル除去対策において高周波音波照射技術は必要不可欠である。高周波音波の照射により、0.1μmサイズのパーティクルの除去が可能とされ、更にキャビテーション発生もなく、機械的なダメージや静電気によるデバイス破壊がなくなったとされている。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、パーティクル除去効果のメカニズムについては、まだ理論的に解明されていないことも多い。高周波音波を用いたパーティクル除去方法は、実際にデバイス製造プロセスに導入されているが、プロセスによっては、電気的特性が劣化したり、デバイスパターンが破壊されてしまうといった問題が生じている。

【0011】また、洗浄装置に洗浄液を清浄に供給する技術に対する要求はますます厳しくなっている。今日において、薬液は調合・希釈・輸送のプロセスの各々において汚染を受けており、これを防止する技術的な対策は容易ではない。

【0012】すなわち、従来の薬液供給技術は「大量調整方式」であり、貯槽・配管・継ぎ手・バルブ・ポンプ・フローメーター・フローレギュレーター等のすべての構成部品からの粒子汚染の防止は困難である。その上、各種部品を組合わせて複数の薬液の供給ラインを構築しようとする、薬液供給系システムは非常に複雑かつ大型となる。このような薬液供給系システムでは、将来的に半導体製造ラインをコンパクトに構成するという目的に対して到底合致させることはできない。従って、洗浄する基板表面の直近で各種薬液およびラジカル種を供給する薬液供給システムの開発が必要とされていた。

【0013】本発明は、このような問題を解決するために成されたものであり、基板の洗浄効率を向上させ、基板に与えるダメージを軽減するとともに少量の薬液でより高品質な洗浄を可能とする基板洗浄装置及び基板洗浄

方法を提供することにある。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明の基板洗浄装置は、基板表面へ洗浄液を供給して、当該基板を洗浄する基板洗浄装置であって、前記基板の表裏面のうちの一方の面へ紫外線を照射するとともに他方の面へ高周波音波を照射して、前記基板の表裏面を洗浄する。

【0015】本発明の基板洗浄装置の一態様例においては、前記基板を1枚毎に装着し、当該基板を回転させて洗浄する。

【0016】本発明の基板洗浄装置の一態様例においては、前記紫外線の光源が、水銀ランプ、重水素ランプ、エキシマランプのいずれかである。

【0017】本発明の基板洗浄装置の一態様例においては、前記紫外線の波長が365nm以下である。

【0018】本発明の基板洗浄装置は、基板を保持し回転させる回転部材と、前記基板の一方の面に洗浄液を供給する第1の洗浄液供給部と、前記基板の他方の面に洗浄液を供給する第2の洗浄液供給部と、前記一方の面に高周波音波を照射する音波発生部と、前記他方の面に紫外線を照射する光源とを備えている。

【0019】本発明の基板洗浄装置の一態様例においては、前記光源が、水銀ランプ、重水素ランプ、エキシマランプのいずれかである。

【0020】本発明の基板洗浄装置の一態様例においては、前記光源と前記基板との間隙が窒素又は不活性ガス雰囲気とされている。

【0021】本発明の基板洗浄装置の一態様例においては、前記光源と前記基板との間隙が、フィルタを透過させて清浄化された空気雰囲気とされている。

【0022】本発明の基板洗浄装置の一態様例においては、前記洗浄液は酸素、オゾン及び過酸化水素のうちから選ばれた少なくとも1種を含む。

【0023】本発明の基板洗浄装置の一態様例においては、前記洗浄液はフッ酸を含む。

【0024】本発明の基板洗浄装置の一態様例においては、前記洗浄液は界面活性剤を含む。

【0025】本発明の基板洗浄装置の一態様例においては、前記光源と前記基板との間に紫外線透過板が設けられている。

【0026】本発明の基板洗浄方法は、基板の表裏面に酸素、オゾン及び過酸化水素のうちから選ばれた少なくとも1種を含む洗浄液を供給し、前記基板の表裏面のうちの一方の面へ紫外線を照射するとともに前記基板の他方の面に高周波音波を照射して、少なくとも前記一方の面に供給された前記洗浄液中に酸化性ラジカル、酸化種及び/又は酸素を含有するイオンを発生させて前記基板を洗浄する。

【0027】本発明の基板洗浄方法は、基板の表裏面に少なくとも水素を含む洗浄液又は水素含有フッ酸溶液を

供給し、前記基板の表裏面のうちの一方の面へ紫外線を照射するとともに前記基板の他方の面に高周波音波を照射して、少なくとも前記一方の面に供給された前記洗浄液中に還元性ラジカルを発生させて前記基板表面に水素終端構造を形成する。

【0028】本発明の基板洗浄装置の一態様例においては、前記基板を1枚毎に回転させながら洗浄する。

【0029】本発明の基板洗浄装置の一態様例においては、前記高周波音波を、前記他方の面に供給された前記洗浄液を介して前記基板に伝播させ、更に、前記基板から前記一方の面に供給された前記洗浄液へ伝播させる。

【0030】

【作用】本発明においては、主に紫外線の照射によって洗浄液中に酸化性ラジカル( $\text{HO}\cdot$ ,  $\text{HO}_2\cdot$ )等、各種酸化種及びイオン( $\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}^-$ ,  $\text{O}_2^-$ ,  $\text{O}_3^-$ )等の活性種を発生させて、これらの酸化性ラジカル、活性種による酸化作用を生じさせ、これに高周波音波を重ねさせることにより、基板表面の有機物酸化膜、重金属を効率良く除去することができる。

【0031】また、洗浄液として、界面活性剤を含有した洗浄液を用いた場合でも、紫外線及び高周波音波を照射することにより、酸化作用を生じさせて、効率良く粒子除去を行うことができる。

【0032】更に、洗浄液として水素を含む洗浄液を用い、紫外線及び高周波音波を照射することにより、洗浄液中に還元性ラジカル( $\text{H}\cdot$ )を発生させ、基板(シリコンウェハ)表面に水素終端構造を形成することができる。

【0033】

【発明の実施の形態】以下、本発明の一実施形態を図面に基いて説明する。図1及び図3は、本発明の基板洗浄装置の全体構成を示す模式図である。また、図2は、図3の基板洗浄装置における紫外線光源装置の構成を詳細に示す模式図である。以下、これらの図を参照しながら本実施形態を具体的に説明する。

【0034】図1において、101は密閉容器、102はシリコンウェハ等の基板、103はウェハ表面洗浄用のノズル、104はウェハ裏面洗浄用のノズルである。基板102は端部を3点又はそれ以上で保持する基板保持部材105により保持され、回転部材108が回転することにより回転する。本実施形態に示す基板洗浄装置は、基板102を1枚ごとに装着し、基板102回転させて洗浄するいわゆるウェハ枚葉スピン洗浄装置である。

【0035】ノズル103、104には、超純水流路110が接続され、さらにこの流路には洗浄液の原液又は原ガスを所定量注入し、所定の濃度の洗浄液とする洗浄原液注入器109が接続されている。そして、洗浄原液注入器109により所望の濃度に調整された洗浄液がノズル103、104からウェハ表裏面に同時に供給され

る。

【0036】洗浄液としては、酸素を含有した超純水、オゾンを含む超純水、希薄過酸化水素水、フッ酸溶液、水素含有フッ酸溶液、界面活性剤、各種薬液調合超純水等を含むものを用い、これらの薬液を洗浄目的毎に切り替えて供給する。界面活性剤の好適な例として、ダイキン工業株式会社製の商品名S1(アニオン系界面活性剤)がある。

【0037】201は紫外線光源であり、基板102の裏面からの高周波音波とともに重畳照射が可能である。紫外線光源201は、水銀ランプ・重水素ランプ・各種エキシマランプなどを用いる。紫外線光源201としては、好適には365nm以下の紫外線を少なくとも10mW/cm<sup>2</sup>程度以上の強度で処理表面に照射できるものを用いる。具体的には、水銀ランプ(254nm・185nm)、KrF(248nm)、ArF(193nm)、Xeエキシマ(172nm)、ArBr(161nm)、F<sub>2</sub>(154nm)などを用いるのが好適である。

【0038】そして、これら短波長の光を基板102上に供給された洗浄液に対して照射することにより、洗浄液の水溶液中でラジカル・活性種を生成することができる。そして、ラジカル・活性種の作用により、より強力な洗浄作用が発揮される。これにより、高周波音波の強度を低くすることができ、高周波音波による基板102へのダメージを軽減できる。また、洗浄液の酸素、オゾン、過酸化水素等の濃度を著しく低減することができる。このように、基板102の極く表面でラジカル種を作ることでより一層の洗浄効果を得ることができる。

【0039】また、波長が200nm以下の紫外線は、照射した水溶液中の酸化還元電位を高める効果がある。酸化還元電位の上昇は、基板102表面の重金属の除去に必須の条件である。波長により空気・水透過率が変化するので、好適の雰囲気条件を設定することが必要であることはいうまでもない。

【0040】図3は、図1とは異なる構成の基板洗浄装置の全体構成を示す図である。図1に示した基板洗浄装置では光源を密閉容器101(洗浄チャンバー)内に設置しているが、図3に示す基板洗浄装置においては、紫外線透過板301によって、密閉容器101と紫外線光源201が設置された光源室202とが隔離されている。紫外線透過板301には高純度石英・高純度フッ化物の結晶あるいはガラスを任意に用いることができる。このように、紫外線光源201と基板102の間に紫外線透過板301を設けることにより、洗浄液の跳ね返りによる紫外線光源201の劣化を抑止することができる。好適には、紫外線透過板301は高純度石英透過板を用い、フッ酸系薬液による洗浄を行うときは、石英表面にフッ化マグネシウムを蒸着して用いるのがよい。

【0041】図2は、図3に示した基板洗浄装置におけ

る、紫外線光源装置の構成を詳細に示す図であって、紫外線光源装置を上方から示す平面図である。紫外線光源201は複数の紫外線ランプ201aからなり、基板102上の全領域を覆うように配置されている。これにより、基板102上の全域に滴下された洗浄液に対して紫外線を照射することができる。

【0042】光源室202と基板102表面との距離は、可及的に近接させるのがよいことはいうまでもないが、更に効果的にはこの雰囲気室を窒素など紫外線吸収係数の小さい気体で置換するのがよい。このため窒素ガス又は不活性ガス等の供給ノズル112が設置される。更に、基板102へ照射する紫外線を減衰させないように光源室202内に水素等の気体を流した際には、紫外線透過板301により基板102表面上の窒素と光源室201における水素を紫外線透過板301によって確実に分離することができる。

【0043】裏面洗浄用のノズル104の内部には高周波音波発振子107が配設されている。高周波音波発振子107は、基板102の裏面側から洗浄液の液膜を介して超音波を基板102に照射し、基板102の洗浄効果を高める役割を果たす。

【0044】高周波音波発振子107は、基板102の裏面側に必要最小限の大きさで設けられている。超音波は基板102を通して基板の表面側に供給されている洗浄液まで伝搬するため、表面側に洗浄液が存在すれば、表面の洗浄も裏面と同時にかつ効果的に洗浄することができる。上述した紫外光照射により、高周波音波の強度（エネルギー）を軽減することができるため、図3に示すように高周波音波の照射を基板102の片面のみとすることができ、超音波が基板102へ与えるダメージを最小限に抑えることができる。

【0045】また、紫外光照射と超音波の照射を共に用いることにより、洗浄液中の薬液の化学作用への依存性を軽減することができ、薬液の種類と濃度を減少させても効率良く洗浄効果を得ることができる。これにより、基板洗浄装置における薬液供給系を単純化することができる。

【0046】高周波音波発振子107から照射される超音波は、洗浄液、基板102を通過して基板102の表面側に伝搬する。ここで、基板102の表面における超音波の音圧が大きいほど、表面側の洗浄効果は増大する。基板102表面における超音波の音圧は、超音波の基板102への入射角度、基板102の厚さ、超音波の周波数等により変動するため、基板102表面側での超音波の音圧が略々最大となるよう超音波の入射角度を調節するのが好ましい。

【0047】なお、超音波の照射によっても、洗浄液内にラジカル・活性種を生成することができる。従って、基板102の裏面においても、ラジカル・活性種による強力な洗浄作用が発揮されることとなる。

【0048】超音波が効率的に伝搬して基板102の表裏面の洗浄効果を高めるためには、気泡を含まずにノズル103、104から基板102の表面まで洗浄液の膜を形成する必要がある。また、液体膜の厚さは、洗浄効果を上げるために最適な厚さに設定するのが望ましいが、これは、ノズルと基板との距離によって定めることができる。

【0049】また、洗浄効果を高めるファクターとして、基板102の表面と液体の相対速度が挙げられる。すなわち、このファクターには基板102を回転させる回転数が関係する。基板回転数は1000rpm～3000rpm程度に設定するのが望ましく、特に、洗浄効率の面から1500rpm～2000rpm程度の範囲の回転数とするのが特に好適である。

【0050】一方、基板102を高速度で回転させると、チャンパー内乱気流を引き起こし、パーティクル増加の一因となるケースがある。このような場合、図4に示すようにチャンパー（密閉容器101）天井にULP Aフィルタを取り付け、基板102に対して垂直にクリーンな空気を供給することにより、乱れのない流れ（図4に示す矢印A）、いわゆるラミナフローを実現できる。

【0051】超音波の周波数としては、0.5MHz～10MHz程度の範囲に設定するのが好適である。紫外線照射機構のない高周波音波のみの場合は、周波数を2MHz以上とすることにより洗浄効率を一層向上させることができる。

【0052】なお、基板洗浄装置には、洗浄後に基板102を乾燥させるために、N<sub>2</sub>ガス又は不活性ガス等を供給するためのノズル（不図示）が設けられており、基板102の表面、または表裏面同時にN<sub>2</sub>ガス等を吹き付けながら高速回転することにより、基板102を乾燥させることができる。

【0053】次に、本実施形態における基板102を洗浄するステップの概略について説明する。

【0054】まず、1枚のシリコンウェハ等の基板102をウェハ保持部材105上に載置し固定する。

【0055】次に、ウェハ回転機構106により、回転体部材108及びウェハ保持部材105を回転させて、基板102を回転させる。上述したように、基板回転数は1000rpm～3000rpm程度の範囲とするのが好適である。

【0056】次に、洗浄原液注入器109から注入された洗浄液を、ノズル103、104から基板102の表面及び裏面へ供給する。これにより、ノズル103から基板102の表面の全域に渡って洗浄液の膜が形成される。また、基板102の裏面では、ノズル104から基板102の裏面の全域に渡って洗浄液の膜が形成される。すなわち、基板102の表面及び裏面の全域に洗浄液の膜が形成されることになる。



【0057】次に、基板102の裏面側に設置された高周波音波発振子107により、基板102の裏面に形成された洗浄液の膜に対して超音波振動を与える。超音波振動は基板102の裏面を覆う洗浄液から基板102へ伝播し、更に基板102から基板102の表面を覆う洗浄液に伝播する。

【0058】次に、紫外線光源201から短波長の光線を基板102の表面に形成された洗浄液の膜に対して照射する。これにより、洗浄液の水溶液中でラジカル・活性種を生成する。

【0059】この状態で、所定時間洗浄を行う。所定時間の経過後、必要に応じて洗浄液を切り換えて、異なる目的の洗浄を行う。その後、超純水を用いた洗浄を行った後、洗浄液の供給、紫外線の照射、超音波の発振を停止する。その後、基板102を高速回転しながらN<sub>2</sub>ガス等の不活性ガスを不図示のノズルから吹きつけること\*

\*により、基板102を乾燥させる。なお、上述した工程の順番は適宜入れ換えることが可能である。

【0060】

【実施例】以下、上記実施形態を具体的に実施した2つの実施例について説明する。

【0061】(実施例1)図2及び図3に示したウェハ枚葉洗浄装置を用いてシリコンウェハ基板の洗浄を行った結果を表1に示す。また、実施例1Aと実施例1Bにおける高周波音波の照射条件を表2に、各洗浄ステップに用いた薬液の組成を表3に示す。紫外線光源としては、キセノンエキシマランプを用い、照射波長は172nm、照射強度は20mW/cm<sup>2</sup>の条件で照射した。また、ウェハ回転数は1000rpm～1500rpmとして行った。

【0062】

【表1】

	洗浄ステップ及び乾燥	洗浄条件		光・音波照射条件		ウェハ表面	
		時間 秒	洗浄薬液	紫外線	高周波	重金属 原子数/cm <sup>2</sup>	有機物 分子数/cm <sup>2</sup>
実施例1A	洗浄前					3×10 <sup>12</sup>	2×10 <sup>16</sup>
	洗浄①	15	オゾン水		[照射]	3×10 <sup>12</sup>	<1×10 <sup>13</sup>
	洗浄②	16	調合洗浄液			<5×10 <sup>9</sup>	1×10 <sup>15</sup>
	洗浄③	16	オゾン水			<5×10 <sup>9</sup>	<1×10 <sup>13</sup>
	洗浄④	15	希フッ酸溶液			<5×10 <sup>9</sup>	<1×10 <sup>13</sup>
	洗浄⑤	12	超純水			<5×10 <sup>9</sup>	<1×10 <sup>13</sup>
	⑥窒素乾燥 処理時間計	15 90				乾燥	乾燥
実施例1B	洗浄前					3×10 <sup>12</sup>	2×10 <sup>16</sup>
	洗浄①	13	超純水	[照射]	[照射]	3×10 <sup>12</sup>	<1×10 <sup>13</sup>
	洗浄②	15	調合洗浄液	[照射]	[照射]	<5×10 <sup>9</sup>	1×10 <sup>14</sup>
	洗浄③	15	超純水	[照射]	[照射]	<5×10 <sup>9</sup>	<1×10 <sup>13</sup>
	洗浄④	15	フッ酸溶液	[照射]	[照射]	<5×10 <sup>9</sup>	<1×10 <sup>13</sup>
	洗浄⑤	12	超純水	[照射]	[照射]	<5×10 <sup>9</sup>	<1×10 <sup>13</sup>
	⑥窒素乾燥 処理時間計	10 80		[照射]	[照射]	乾燥	乾燥

【0063】

30※【0064】

【表2】

【表3】

	実施例1A	実施例1B
音波強度	3W/cm <sup>2</sup>	0.5W/cm <sup>2</sup>

※

	実施例1A	実施例1B
①	オゾン水：O <sub>3</sub> 5ppm	超純水：O <sub>2</sub> 8ppm溶解
②調合洗浄液	HF0.5%, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 0.5% 界面活性剤50ppm	HF0.5%, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 10ppm 界面活性剤5ppm
③	オゾン水：O <sub>3</sub> 5ppm	超純水：O <sub>2</sub> 8ppm溶解
④フッ酸溶液	HF0.5%	HF0.5%, H <sub>2</sub> 5ppm溶解

【0065】なお、シリコンウェハは表裏同時洗浄を行い、洗浄された両面の重金属・有機物濃度及び粒子数はほぼ同一水準であったため、表1には表面側の測定値のみを表示した。表面の評価は、重金属、有機物、粒子の★

★それぞれについて表4に示す測定方法によって行った。

【0066】

【表4】

重金属	全反射蛍光X線スペクトロメトリー Cr・Fe・Ni・Cu・Znの測定値中最も高い原子数/cm <sup>2</sup> を表記。
有機物	全反射フーリエ変換赤外スペクトロメトリー (CH <sub>2</sub> ) 分子数/cm <sup>2</sup> を表記。
粒子	ウェハ表面インスペクターにより 粒子サイズ0.16μm以上の粒子数/6インチウェハを表記。

【0067】まず、洗浄ステップを説明する。洗浄ステップ①では、オゾン水によりシリコンウェハ表面有機物を除去する。洗浄ステップ②では、フッ酸・過酸化水素水・界面活性剤の調合洗浄液の酸化作用、ゼータ電位制御及び表面の極微量のエッチング作用により、重金属及び粒子を除去する。洗浄ステップ③では、シリコンウェハ表面に吸着された界面活性剤をオゾン水の酸化作用により除去する。洗浄ステップ④では、オゾン水により生成したシリコンウェハ表面酸化膜を除去し、洗浄ステップ⑤で超純水リンスを行う。最後に窒素気流によりシリコンウェハ表面を乾燥する。(ステップ⑥)

【0068】実施例1Aのデータは、実施例1Bのデータと比較するため、洗浄ステップ②以外の各ステップにおいて紫外線及び高周波音波の照射は行っていない。表1に示すように、実施例1Aでは洗浄ステップ①、②、③で重金属、有機物、粒子が充分なレベルに除去されたことが示されている。しかしながら、洗浄ステップ④で前ステップより粒子が増加することが認められる。この現象は、希フッ酸洗浄につきまとう難問題として一般によく知られている。

【0069】実施例1Bにおいては、洗浄ステップ①、②、③、④及び窒素乾燥ステップ⑥においてキセノンエキシマランプによる紫外線照射を行った。また、洗浄ステップ①、②、③、④及び⑤において、高周波音波発振子107からシリコンウェハの裏面へ超音波を照射した。表2に示すように、洗浄ステップ②では、音波強度を実施例1Aの場合の約1/6以下に低減して用いた。

【0070】結果として実施例1Bでは、洗浄ステップ①ではオゾンの酸化作用に加え、紫外線光源201からの紫外線により酸素含有超純水中に生成した酸素ラジカ\*30

\*ル・OHラジカル等の酸化作用により、有機物除去時間を短縮することができた。洗浄ステップ②では紫外線と高周波音波の併用により、音波強度を低減しても実施例1Aと同等の洗浄効果を得ることができた。このことは、超音波による単に物理的作用だけではなく、ラジカル種の発生による化学的作用が洗浄効率の向上に効果的であることを示している。

【0071】洗浄ステップ③では、オゾンの添加なしに超純水に空気と平衡して溶解している酸素約8ppmと、紫外線から生成するオゾン・酸素ラジカル・OHラジカルにより表面に吸着した界面活性剤を除去することができた。

【0072】洗浄ステップ④では、実施例1Aで認められた粒子の増加現象は生じていない。洗浄ステップ④でのシリコンウェハ表面は実施例1Aでは疎水性であったが、紫外線を照射した実施例1Bにおいては親水性となることから、粒子の増加を抑制した効果は希フッ酸溶液に溶解している酸素が紫外線で活性化され、ペアシリコン表面を僅かに酸化して粒子付着を抑制したものと解釈される。

【0073】窒素乾燥ステップ⑥では、紫外線照射により乾燥時間が短縮された。総合処理時間は実施例1Aの場合より約10秒短縮され、スループットを向上させることができた。

【0074】(実施例2) 実施例1で用いたウェハ枚葉洗浄装置を用い、シリコンウェハ表面の洗浄を行った結果を表5に示す。実施例2においては、実施例1Aに加えてシリコンウェハ表面に水素終端処理を行っている。

【0075】

【表5】

洗浄ステップ 及び乾燥	洗浄条件		光・音波照射条件		ウェハ表面		
	時間 秒	洗浄薬液	紫外線	高周波	重金属 原子数/cm <sup>2</sup>	有機物 分子数/cm <sup>2</sup>	粒子 個数/cm <sup>2</sup>
洗浄前					$3 \times 10^{12}$	$2 \times 10^{18}$	>5000
洗浄①	13	超純水	[照射]	[照射]	$3 \times 10^{12}$	$< 1 \times 10^{13}$	>5000
洗浄②	15	調合洗浄液	[照射]	[照射]	$< 5 \times 10^9$	$< 1 \times 10^{14}$	< 10
洗浄③	15	超純水	[照射]	[照射]	$< 5 \times 10^9$	$< 1 \times 10^{13}$	< 10
洗浄④	15	フッ酸溶液	[照射]	[照射]	$< 5 \times 10^9$	$< 1 \times 10^{13}$	< 10
洗浄⑤-1	15	フッ酸溶液+H <sub>2</sub>	[照射]	[照射]	$< 5 \times 10^9$	$< 1 \times 10^{13}$	< 10
⑤-2	10	超純水	[照射]	[照射]	$< 5 \times 10^9$	$< 1 \times 10^{13}$	< 10
⑥窒素乾燥	10		[照射]				
処理時間計	93						

【0076】実施例1と同様に、紫外線光源201としてはキセノンエキシマランプを用い、照射波長は172nm、照射強度は20mW/cm<sup>2</sup>の条件で照射した。

【0077】また、水素終端率の評価方法は、XPS(X線フォトスペクトロメトリー)により、シリコン表面からのH1sスペクトル強度から水素終端率を測定した。

【0078】実施例2においては、洗浄ステップ①～④及びこれらのステップにおける各薬液の組成は実施例1Bと同一条件であるが、洗浄ステップ⑤の条件が実施例1Bと異なる。

40※【0079】洗浄ステップ⑤は2ステップからなり、洗浄ステップ⑤-1は、水素を約2ppm溶解させた希フッ酸溶液(HF 0.05%)をシリコンウェハ表面に供給しながら、キセノンエキシマランプによる紫外線の照射を15秒間行なった。

【0080】キセノンエキシマランプにより溶解水素から水素ラジカルが生成するためシリコンウェハ表面の水素終端形成が促進され、約15秒でXPSのH1sスペクトルは充分な強度を示した。この水素終端処理は、シリコンエピタキシャル工程の前洗浄並びにデバイス工程のコンタクトホール洗浄に重要な効果をもたらすものであ

※50

る。

【0081】以上、本実施形態において説明したように、紫外光と高周波音波を同時に照射して、洗浄液中にラジカル等の活性種を生成させながら表面処理を行うことにより、従来不可欠であった洗浄液中のオゾンあるいは過酸化水素の濃度を極めて低濃度とすることができ、場合によっては酸素を無添加としても酸化作用を発揮させることができる。紫外光と高周波音波により、洗浄液中に溶解している酸素（常温で8ppm）がオゾン、活性酸素、酸素ラジカルなどを生成するからである。例えば、過酸化水素の濃度は一般的に用いられる0.5%～数%から、約3桁低い5ppm～数10ppmまで低下させても酸化作用を発揮させることができる。

【0082】また、紫外光を併用することにより、高周波音波の強度を微弱にすることができ、界面活性剤の濃度を低下させて、粒子除去効果を維持できる。この効果は、シリコンウェハ表面と粒子の接点を紫外光が分解する粒子リフトオフ作用によるものと認められる。このことは、デバイス構造破壊作用の軽減と、界面活性剤処理後の表面からの界面活性剤除去ステップの軽減に寄与するものである。

【0083】更に、紫外光線の照射を行うことで洗浄液中に生成された水素ラジカルにより、究極的な完全ウェハ表面というべき水素終端構造が完結できる。従来の希フッ酸処理による最終ステップでは、シリコンウェハ表面の水素終端が不完全であることが大きな課題であったが、水素を溶解させた希フッ酸に紫外光を照射することにより、水素ラジカルを生成して解決することができる。

【0084】従って本実施形態によれば、紫外光照射機構の付加により、基板表面でのラジカル反応を効果的に行うことにより、これまでの薬液に依存した酸化反応から脱却することができる。また、現在用いられているRCA洗浄と比較しても、薬液種、薬液量共に大幅に削減することができ、更に、超純水の消費量までも大幅に削減することができる。また、光と音波の重畳によるラジカル反応の利用は、超音波照射機構を基板の両面からではなく例えば裏面のみとすることを可能とし、基板洗浄装置の構造を単純化することができる。

【0085】また、本発明は、これまでの紫外光照射ドライ洗浄とは異なり、ウェット洗浄に紫外光照射機構を付加している。すなわち、基板の表と裏を流れる洗浄液にそれぞれ紫外線と高周波音波を同時に照射することによって、高い効率で洗浄に必要なラジカル等の活性種を基板の極く表面上の洗浄液中に高濃度で発生させることができる。

【0086】

【発明の効果】本発明によれば、洗浄効果を向上させることができ、基板に与えるダメージを軽減するとともに少量の薬液でより高品質な洗浄を可能とする基板洗浄装置及び基板洗浄方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施形態に係る基板洗浄装置の全体構成を示す模式図である。

【図2】本発明の一実施形態に係る紫外線光源を示す上面図である。

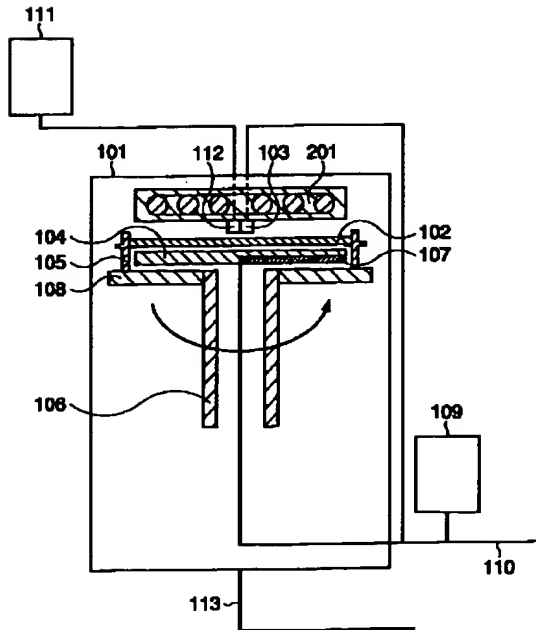
【図3】本発明の一実施形態に係る基板洗浄装置の主要部を示す断面図である。

【図4】本発明の一実施形態に係る基板洗浄装置においてULPAフィルタを付加した態様の全体構成を示す模式図である。

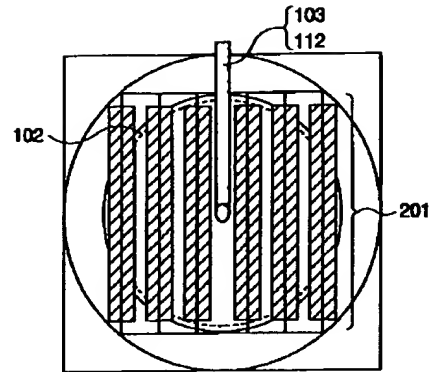
【符号の説明】

- 101 密閉容器
- 102 (シリコンウェハ等の) 基板
- 103 表面洗浄用のノズル
- 104 裏面洗浄用のノズル
- 105 ウェハ保持部材
- 106 ウェハ回転機構
- 107 超音波発振子
- 108 回転体部材
- 109 洗浄原液注入器
- 110 超純水流路
- 111 不活性ガス供給装置
- 112 不活性ガス供給ノズル
- 201 紫外線光源
- 301 紫外線透過板
- 401 ULPAフィルタ

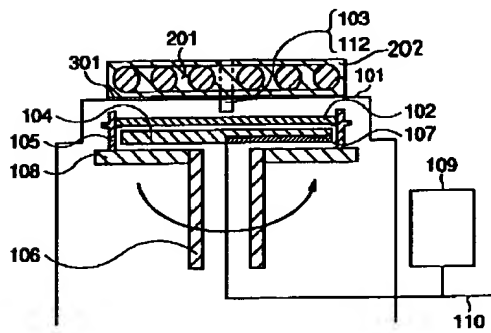
【図1】



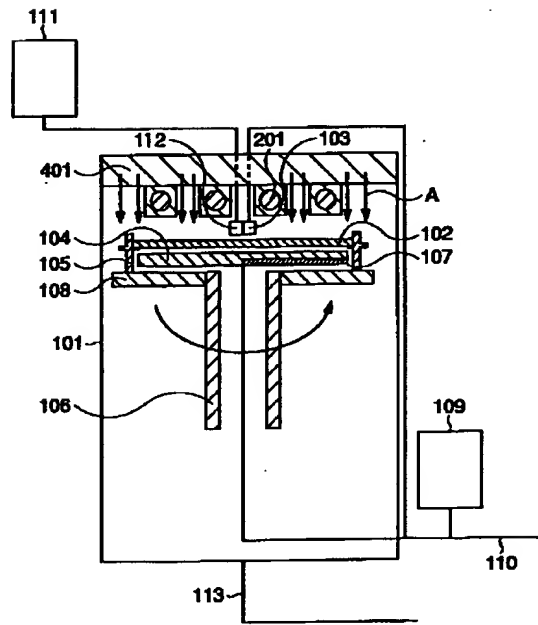
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 新田 雄久

東京都文京区本郷4丁目1番4号 株式会  
社ウルトラクリーンテクノロジー開発研究  
所内

(72)発明者 山口 嘉昭

東京都文京区本郷4丁目1番4号 株式会  
社ウルトラクリーンテクノロジー開発研究  
所内

Fターム(参考) 3E201 AA03 AB02 AB44 BB24 BB83

BB89 BB92 BB93 BB94 BB96

BB98 CB12 CB25 CC01 CC12

CC13 CD11